

16. 2. 2004

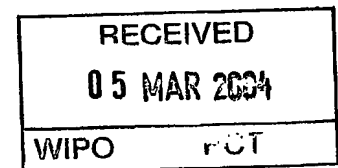
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-003307  
[ST. 10/C]: [JP 2003-003307]



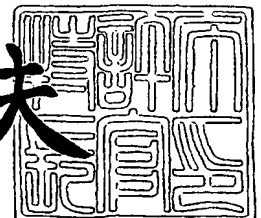
出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3109765

【書類名】 特許願

【整理番号】 1025315

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 35/46

【発明の名称】 複合粒子およびその製造方法と用途

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社  
社内

    【氏名】 小古井 久雄

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社  
社内

    【氏名】 田中 淳

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合粒子およびその製造方法と用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 小粒子が  $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$  の平均粒径を持つ酸化チタン-シリカ複合微粒子であり、この小粒子を  $2 \sim 200\ \mu\text{m}$  の平均粒径を持つ大粒子に担持したことを特徴とする複合粒子。

【請求項 2】 大粒子が融点  $150^\circ\text{C}$  以上の球状樹脂粒子である請求項 1 記載の複合粒子。

【請求項 3】 大粒子が Al または Mg または Ca の水酸化物または酸化物、あるいは Ca の炭酸塩、あるいはシリカである請求項 1 記載の複合粒子。

【請求項 4】 小粒子中のシリカの割合が  $0.5\ \text{質量}\% \text{以上} 50\ \text{質量}\% \text{未満}$  である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の複合粒子。

【請求項 5】 大粒子に対する小粒子の割合が  $0.5\ \text{質量}\% \text{以上} 40\ \text{質量}\% \text{未満}$  である請求項 1 ～ 4 のいずれかに 1 項に記載の複合粒子。

【請求項 6】 大粒子及び小粒子となる材料及び／又は粒子をボールミルで乾式混合し、その乾式混合のエネルギー定数  $k$  が、混合する粒子の総質量を  $w_p$  (g)、メディア質量を  $w_m$  (g)、ボールミル容器内径を  $d$  (m)、回転数を  $n$  (rpm)、混合時間を  $t$  (分) とした時に、

$$k = (w_m / w_p) \times d \times n \times t$$

なる関係で表される  $k$  が  $500$  以上  $50,000$  以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子を、組成物全質量中  $0.01 \sim 80\ \text{質量}\%$  含むことを特徴とする有機重合体組成物。

【請求項 8】 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂である請求項 7 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 9】 有機重合体組成物が、コンパウンドである請求項 7 または 8 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 10】 有機重合体組成物が、マスターバッチである請求項 7 また

は 8 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 11】 請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物を成型してなることを特徴とする成型体。

【請求項 12】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子を含む塗工剤。

【請求項 13】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子を含む塗料。

【請求項 14】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子を表面に具備した構造体。

【請求項 15】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の複合粒子を含む化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は複合粒子およびその製造方法と用途に係り、光触媒能を持つ酸化チタンを複合化することにより、効果的にその機能を発揮させる技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタンの光触媒能について説明する。酸化チタンは紫外線を吸収し、その内部に電子と正孔を発生させる。正孔は酸化チタンの吸着水と反応してヒドロキシラジカルを生成させ、酸化チタン粒子表面に吸着した有機物を炭酸ガスや水に分解する（非特許文献 1）。これを光触媒作用と呼ぶが、この作用の強い酸化チタンの条件として、正孔を発生させやすいこと、酸化チタン表面に正孔が到達しやすいこと、が挙げられる。「酸化チタン光触媒のすべて」（非特許文献 2）には、光触媒作用が高い酸化チタンとして、アナターゼ型酸化チタン、格子欠陥の少ない酸化チタン、粒子が小さく比表面積の大きい酸化チタンが挙げられている。

【0003】

この光触媒作用はほとんどの有機物を分解することができるため、タイル、建材、建築構造材、繊維、フィルムなどの表面に酸化チタンを担持することにより、抗菌、セルフクリーニング、消臭、防汚などの機能を付与することができる。

#### 【0004】

しかし、光触媒作用は酸化チタンの表面で起きるため、部材表面に酸化チタンを配置する必要がある。通常簡便な方法として、酸化チタンをバインダーと混合して部材に塗布する方法が行われている。しかしながら、バインダーとして有機高分子を用いると、バインダーが光触媒作用により酸化、分解されてしまうため、フッ素樹脂やシリコン樹脂などの難分解性のバインダーを使用することが必要とされていた（特許文献1、2）。

#### 【0005】

ところが、これら樹脂バインダーに光触媒半導体粒子を配合して用いるときはバインダーが酸化チタンの表面を被覆し、光触媒粒子への光や被分解物質の到達を妨害し、光触媒作用の効果を低減するという問題があった。また、加熱によって樹脂を硬化させる必要もあった。

#### 【0006】

次に複合粒子について説明する。さまざまな目的で酸化チタン粒子の複合化がなされている。複合化は多くの場合、大径粒子（以下、母粒子と呼ぶ）と小径粒子（以下、子粒子と呼ぶ）との組み合わせによってなされ、母粒子は子粒子が持つ機能をより効果的に引き出す為に用いられる。粒径に大きな差がない場合は、期待される機能を持つ微粒子を子粒子、それを効果的に発現させるのに使われる粒子を母粒子と呼ぶことにする。

#### 【0007】

酸化チタンと複合化する場合、ほとんどが子粒子として酸化チタンを用いている。これは酸化チタンが隠蔽性、光触媒能、紫外線遮蔽能など多岐にわたる機能を有している為であり、それらの機能を効果的に発現させる為に、母粒子が選定されている。たとえば、酸化チタン超微粒子が持つ紫外線遮蔽能を最大限に発揮させるため、屈折率差とバンドギャップによって規定される母粒子を用いる方法（特許文献3～5）、同様の目的で透明性を付与するためにシリカ粒子を母粒子

とする方法（特許文献6）、酸化チタンの持つ隠蔽性を好適に発現させるために、母粒子として炭酸カルシウム粒子と複合化させる方法（特許文献7）がある。また、酸化チタンの持つ光触媒能を効果的に発現させる為に、無機質粉体表面に有機系バインダーで酸化チタンを担持する方法（特許文献8）、樹脂と接触した場合にも樹脂を劣化させないで光触媒能を発揮させるために、アルミノ珪酸塩粒子を母粒子として用いる方法（特許文献9）などがある。その他にも粒子を複合化する方法として、機械的に母粒子と子粒子を結合させる高速気流衝撃法（特許文献10～11）、表面融合法（特許文献12）などがある。

**【0008】****【特許文献1】**

特許第2756474号

**【特許文献2】**

特許第3027739号

**【特許文献3】**

特開平11-131048号公報

**【特許文献4】**

特開平9-100112号公報

**【特許文献5】**

特開平8-268707号公報

**【特許文献6】**

特開2000-344509号公報

**【特許文献7】**

特開2002-29739号公報

**【特許文献8】**

特許第3279755号

**【特許文献9】**

特開平11-76835号公報

**【特許文献10】**

特公平3-2009号公報

## 【特許文献 11】

特開平 6-210152 号公報

## 【特許文献 12】

特許第 2672671 号

## 【非特許文献 1】

「光クリーン革命」藤嶋昭、橋本和仁、渡部俊也共著、(株) シーエムシー、(1997)

## 【非特許文献 2】

橋本和仁、藤嶋昭 編集、(株) シーエムシー、(1998)

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

酸化チタンは光触媒能を持つため、実用上、非常に制約の多いものであった。すなわち、バインダーとして有機高分子を用いると、バインダーが光触媒作用により酸化、分解されてしまう。たとえフッ素樹脂やシリコン樹脂などの難分解性のバインダーを使用しても、酸化チタンの表面を被覆し、光触媒粒子への光や被分解物質の到達を妨害し、光触媒作用の効果を低減してしまう。その上加熱によって樹脂を硬化させる必要もあった。また酸化チタンの持つ機能を十分に発揮させるため複合粒子としてもこうした問題は避けられなかった。本発明においては酸化チタンの持つ機能を有効に引き出し、かつ実用上の制約も少ない粒子を提案することにある。

## 【0010】

## 【課題を解決する為の手段】

本発明者らが鋭意検討の結果、子粒子として酸化チタン-シリカ複合微粒子を用いかつ大粒子と複合粒子化にすることにより上記課題を解決することが可能であることが判明し、本発明に至った。すなわち、

## 【0011】

(1) 小粒子が  $0.05\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$  の平均粒径を持つ酸化チタン-シリカ複合微粒子であり、この小粒子を  $2 \sim 200\mu\text{m}$  の平均粒径を持つ大粒子に担持したことを特徴とする複合粒子。



## 【0012】

(2) 大粒子が融点 150℃以上の球状樹脂粒子である上記(1)記載の複合粒子。

(3) 大粒子が Al または Mg または Ca の水酸化物または酸化物、あるいは Ca の炭酸塩、あるいはシリカである上記(1)記載の複合粒子。

## 【0013】

(4) 小粒子中のシリカの割合が 0.5 質量%以上 50 質量%未満である、上記(1)～(3)のいずれか 1 項に記載の複合粒子。

(5) 大粒子に対する小粒子の割合が 0.5 質量%以上 40 質量%未満である上記(1)～(4)のいずれかに 1 項に記載の複合粒子。

## 【0014】

(6) 大粒子及び小粒子となる材料及び／又は粒子をボールミルで乾式混合し、その乾式混合のエネルギー定数  $k$  が、混合する粒子の総質量を  $w_p$  (g)、メディア質量を  $w_m$  (g)、ボールミル容器内径を  $d$  (m)、回転数を  $n$  (rpm)、混合時間を  $t$  (分) とした時に、

$$k = (w_m / w_p) \times d \times n \times t$$

なる関係で表される  $k$  が 500 以上 50,000 以下である上記(1)～(5)のいずれか 1 項に記載の複合粒子の製造方法。

## 【0015】

(7) 上記(1)～(5)のいずれか 1 項に記載の複合粒子を、組成物全質量中 0.01～80 質量%含むことを特徴とする有機重合体組成物。

(8) 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂である上記(7)に記載の有機重合体組成物。

## 【0016】

(9) 有機重合体組成物が、コンパウンドである上記(7)または(8)に記載の有機重合体組成物。

(10) 有機重合体組成物が、マスターバッチである上記(7)または(8)に記載の有機重合体組成物。

## 【0017】

(11) 上記(7)～(10)のいずれか1項に記載の有機重合体組成物を成型してなることを特徴とする成型体。

(12) 上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の複合粒子を含む塗工剤。

(13) 上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の複合粒子を含む塗料。

(14) 上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の複合粒子を表面に具備した構造体。

(15) 上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の複合粒子を含む化粧料。

## 【0018】

本発明は、酸化チタン-シリカ複合微粒子を子粒子とした複合粒子であることを特徴とする。

## 【0019】

子粒子として酸化チタン-シリカ複合微粒子が有効な理由は、酸化チタン-シリカ複合微粒子は、粒子中の酸化チタン成分が光触媒機能を有するとともに、粒子中のシリカ成分が母粒子と子粒子をつなぐ強固なバインダーとしての機能を発現する為である。特にシリカ成分と強固に結合する物質を母粒子として用いればさらに好適である。このように子粒子として酸化チタン-シリカ複合微粒子を用いることにより、通常の有機高分子バインダーを用いても、光触媒能を発揮し、かつ耐久性にも優れる構造体を製造することが可能になった。

## 【0020】

さらに、本発明では子粒子としての酸化チタン-シリカ複合微粒子を適度な大きさを持つ母粒子と複合化しているため、本発明の複合粒子を、樹脂などに混入してフィルム化した場合、あるいはバインダーと共に基材表面に塗布した場合、あるいは構造体部材に導入した場合などに、そのフィルム、塗膜あるいは構造体の表面に母粒子の一部を露出させることができ、ひいて、母粒子表面にある酸化チタン成分を露出させることができる。さらに、バインダーとして有機高分子を用いた場合でも、光触媒能を持たない母粒子表面がバインダーと接し結合しているので、酸化チタンの光触媒作用により酸化チタンと接している有機質バインダーの部分が酸化、分解されたとしても、有機質バインダーと複合粒子の結合は維

持されるので、母粒子表面にある酸化チタン-シリカ複合微粒子が母粒子から脱落することはない。従って、本発明の複合粒子を用いれば、光触媒能を長期間発揮できる構造体とすることができる。また、従って、高価なフッ素樹脂やシリコン樹脂などの難分解性のバインダーを使用する必要がない。

#### 【0021】

以下、発明の詳細について述べる。

本発明でいう特定の酸化チタン-シリカ複合微粒子は、酸化チタンと酸化ケイ素が一次粒子で混晶状態を示す複合金属酸化物（混晶粒子）であることが好ましい。酸化チタンと酸化ケイ素が一次粒子で混晶状態を示す超微粒子混晶酸化物の製法としては液相法であっても、気相法であってもよく、特に制限はないが、例えば、国際公開WO01/56930号公報に示されたような方法で作ることができる。例えば、チタンの塩化物、臭化物、ヨウ化物から選ばれる1種以上の化合物と、ケイ素の塩化物、臭化物、ヨウ化物から選ばれる1種以上の化合物を含む混合ガスと酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱してから気相反応させることにより製造される。

#### 【0022】

本発明に用いる超微粒子複合粒子は、酸化チタンの光触媒能以外の機能を期待する場合は、異種金属酸化物結晶構造体によってコア（核）／シェル（殻）構造をとっていてもよく、例えば一次粒子内にチタン-酸素-珪素結合が存在した混晶状態を含む酸化チタン-シリカ複合微粒子では、コアに $TiO_2$ 相が、シェルに $SiO_2$ 相が富んだ構造とすることも可能である。シェルに酸化ケイ素相が存在する形態としては、緻密な層として存在していてもいいし、島状・群島状・マスクメロン状であってもかまわない。

#### 【0023】

ただし、用途を問わず、本発明の子粒子は酸化チタン粉体とシリカ粉体の単純な混合であってはならない。また、酸化チタンと酸化ケイ素が一次粒子で混晶状態を示す複合金属酸化物に含まれる酸化チタンとしてはアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型のいずれも好ましく使用できる。光触媒活性の高さの観点では、アナターゼ型、もしくは、ブルッカイト型の酸化チタンを含むことが好ましい

。UV遮蔽の観点では、ルチル型、もしくはアナターゼ型が好ましい。

#### 【0024】

本発明における子粒子としては、平均径で $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であるものを用いるが、望ましくは $0.07 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である。光触媒は粒子径が小さいほど、すなわちその比表面積が大きいほど光触媒活性が高くなるため、子粒子の一次粒子径は $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$  ( $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ ) の範囲が好ましく、さらに $0.07 \sim 0.15 \mu\text{m}$  ( $70 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ ) がより好ましい。子粒子の一次粒子径が $50 \text{ nm}$ より小さくなると、子粒子を含む粉体が嵩高く、取扱が困難になったり、極端に生産性が悪化することがある。子粒子の一次粒子径が $200 \text{ nm}$ より大きい場合にあっても、光触媒機能が低下してしまう。

#### 【0025】

この子粒子中のシリカ濃度は $0.5 \sim 50$ 質量%、このましくは $1 \sim 30$ 質量%、より好ましくは $1.5 \sim 25$ 質量%である。酸化ケイ素の組成が $0.5$ 質量%より低い場合、それを含む有機構造体の光照射による黄変と強度の低下が認められる。これは酸化チタンと有機成分との接触確率が大きくなるためであろうと思われる。酸化ケイ素が $50$ 質量%より多い子粒子の場合、酸化チタンの光触媒の機能が発現しにくくなる欠点を生じる。これは子粒子の酸化チタンの占める割合が小さくなるためである。

#### 【0026】

母粒子には、平均粒径が $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、望ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 80 \mu\text{m}$ の粒子を用いる。粒径がこの範囲であることが部材表面に配置するのに好適であり、これより小さいと部材表面に配置することは困難であり、大きければ外観の滑らかさが消失してしまう。なお、本発明において複合粒子の母粒子（大粒子）及び子粒子（小粒子）の寸法は複合化した後における寸法である。従って、大粒子と小粒子を混合・粉碎処理して複合化する場合、処理前の大粒子の寸法は平均粒径 $200 \mu\text{m}$ より大きくてもよいが、逆に処理前の寸法が $2 \mu\text{m}$ 以上でも処理後に $2 \mu\text{m}$ 未満では本発明の範囲外である。小粒子も同様であるが、一般的には、小粒子は複合化処理によって実質的に微細化されない。

#### 【0027】

母粒子には、融点が $150^{\circ}\text{C}$ 以上、平均粒径が $2\sim 200\mu\text{m}$ 、望ましくは $3\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 80\mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を用いることも可能である。球状粒子を用いるのは複合化処理（ボールミル処理など）を実施する際に、被複合化処理物の過充填、すなわち被処理物同士、あるいは被処理物と処理媒体（ボールなど）との固着を引き起こさない為である。また融点が $150^{\circ}\text{C}$ 以上であるのは、複合化した粒子が他の樹脂と混練成形する際に加熱されるため、母粒子としての形状を保ち、子粒子の機能を発現させるためである。

#### 【0028】

また母粒子にはAl、Mg、Caの水酸化物粒子または酸化物粒子、あるいはCaの炭酸化物粒子、あるいはシリカ粒子を用いることが可能である。たとえば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリカなどの粒子を用いることができる。また母粒子はそれらの複合体でも構わない。平均粒径は $2\sim 200\mu\text{m}$ 、望ましくは $3\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 80\mu\text{m}$ であり、形状は問わない。いかなる方法によって得られた粒子でも構わない。

#### 【0029】

これらの物質からなる母粒子は、ボールミルによる乾式混合におけるエネルギー一定数が500以上50,000以下である処理を実施した場合に、子粒子中のシリカと強く結合することが可能である。

#### 【0030】

子粒子（小粒子）と母粒子（大粒子）の複合化は、小粒子と大粒子又は大粒子の予備粒子を所定のエネルギー一定数で混合操作に供して行うことができる。特に、転動ボールミルや高速回転ミルに代表される、粉碎媒体が被粉碎物に与える衝撃、摩擦、せん断などのエネルギーによって粉碎物表面を活性化、あるいは粉碎する装置を用いることによって、子粒子と母粒子との結合の強い好適な複合化が可能である。このような装置としては、たとえば株式会社奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムやホソカワミクロン株式会社のメカノフュージョン（登録商標）などが例示される。

#### 【0031】

なかでも、ボールミルは、最も汎用的な混合・粉碎装置であり、被粉碎物が受けるエネルギーを定量化できるので適している。この混合・粉碎に費消されるエネルギーは、エネルギー定数を指標とすることができる。エネルギー定数は転動ボールミルによる混合、粉碎効果を統一して評価する指標として提案されており (L. D. Hart and L. K. Hadson, The American Ceramic Society Bulletin, 43, No. 1, (1964))、下式で表される。

$$k = (w_m / w_p) \times d \times n \times t$$

(式中、 $k$ はエネルギー定数、 $w_p$ は混合する粉の総質量 (g)、 $w_m$ はメディア質量 (g)、 $d$ はボールミル容器内径 (m)、 $n$ は回転数 (rpm)、 $t$ は混合時間 (分) を示す。)

#### 【0032】

エネルギー定数が高くなるほど粉体が受ける衝突、摩擦、せん断エネルギーは増加し、母粒子と子粒子との結合が生じやすい。

#### 【0033】

本発明における複合粒子の製造方法では、大粒子と子粒子の混合操作のエネルギー定数 $k$ が500以上50,000以下であることが望ましい。好ましくは750以上20,000以下、より好ましくは1,000以上15,000以下である。エネルギー定数 $k$ が500を下回ると、表面の活性が不十分となり、粒子同士の結合が生じにくい。エネルギー定数 $k$ が50,000よりも高いと粉碎が進行しすぎ、粒子が微粒になるだけでなく、活性のある表面が相対的に増大するので、突き固められて粗粒が生じるなど不都合を引き起こすことが多い。また、粉碎媒体、容器などとも結合し、被粉碎物と粉碎媒体との固着、容器への固着などを引き起こすため好ましくない。

#### 【0034】

他の複合化方法においても、複合化に用するエネルギーを適度に調整するのが重要である。粒子の複合化が可能な混合方法としては例えば転動式ボールミル、高速回転粉碎機、媒体攪拌型ミル、高速気流衝撃法、表面融合法などさまざまな混合粉碎、機械的融合装置を用いることができる。操作因子としては、例えば、

高速回転粉碎機にあっては、回転数、滞留時間等の調整、媒体攪拌型ミルにあっては、攪拌速度、メディア質量、攪拌時間等の調整などがあげられ、高速気流衝撃法粉碎機にあってはキャリアガスの圧力、滞留時間等の調整を行い、適度なエネルギーを被処理物に与える。

#### 【0035】

複合化処理では、一般的に、母粒子に対する子粒子の割合が0.5質量%以上40質量%未満であるように計量し、ボールミルに投入する。そして混合する粉の総質量を $w_p$  (g)、メディア質量を $w_m$  (g)、ボールミル容器内径を $d$  (m)、回転数を $n$  (rpm)、混合時間を $t$  (分)とした時に、

$$k = (w_m / w_p) \times d \times n \times t$$

なる関係で表される $k$ が500以上50,000以下となるよう複合化処理を実施する。

#### 【0036】

本発明の複合粒子は、例えば、樹脂製品、ゴム製品、紙、化粧料、塗料、印刷インキ、セラミック製品、色素増感型太陽電池、光触媒等、従来の酸化チタンとほぼ同様な用途に用いることができる。

#### 【0037】

本発明の複合粒子は、例えば、有機重合体に添加して組成物として使用できる。有機重合体としては、例えば、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、天然樹脂等が挙げられる。このような有機重合体の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン66、アラミドなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロースおよびレーヨンその他のセルロース誘導体、ポリウレタン、ポリカーボネート、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

## 【0038】

本発明の複合粒子粒子を含むこれら有機重合体組成物は、例えば、塗料（コーティング組成物）、コンパウンド（例えば、粉体含有樹脂組成物）、及び複合粒子粒子を高濃度を含む成型体用のマスターバッチ等の形態で使用できる。有機重合体組成物には、酸化防止剤、耐電防止剤、金属脂肪酸塩等の添加剤を添加しても良い。

## 【0039】

有機重合体組成物中の本発明の複合粒子粒子の濃度は、組成物全質量に対して、0.01～80質量%が好ましく、1～50質量%が特に好ましい。

## 【0040】

このような重合体組成物を成型することによって、紫外線遮蔽能を有する成型体が得られる。このような成型体として、例えば、繊維、フィルム、プラスチック成型体等が挙げられる。

## 【0041】

本発明の複合粒子粒子は一般的に有機重合体組成物中に配合し成型することで複合粒子の大粒子が頭だしされる効果が得られるが、有機重合体組成物を繊維またはフィルムに成型する場合、繊維径またはフィルム厚としては限定するわけではないが母粒子径の2倍以上200倍以下がより好ましく、さらには5倍以上100倍以下がより好ましい。

## 【0042】

また、本発明の複合粒子粒子は、水や有機溶剤に分散させた後、バインダーを任意に添加して塗工剤にする事もできる。バインダー材料については、特に制限はなく、有機系バインダーであっても無機系バインダーであっても良い。

## 【0043】

この様なバインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、ポリアクリルアミド、アクリルアミド、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン、尿素



樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂等が挙げられる。さらに、無機バインダーとして、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、プロピオン酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、アルコキシシラン、珪酸塩等の珪素化合物、或いはアルミニウムやチタンの金属アルコキシド等が挙げられる。

#### 【0044】

また、具体的に塗工剤中のバインダーの添加量は、0.01質量%～20質量%が好ましく、1質量%～10質量%の範囲が特に好ましい。

#### 【0045】

バインダーの含有量が0.01質量%以下では、塗工後に十分な接着性を得られず、また20質量%を越えると増粘等の問題が生じ、また、経済的にも不利となる。

#### 【0046】

さらに、本発明の複合粒子を、構造体の表面に具備してもよい。このような構造体は、特に限定されるものではなく、例えば、金属、コンクリート、ガラス、陶器等の無機物から構成されるものでも良く、紙、プラスチック、木材、皮等の有機物から構成されるものでも良く、あるいは、それらを組み合わせたものであっても良い。これらの例としては、例えば、建材、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、テントなどのアウトドア用品、ストッキング、靴下、手袋、マスク等が挙げられる。

#### 【0047】

これらの、表面に具備する方法としては、特に限定するものではなく、例えば、前述の有機重合体組成物や塗工剤を、構造体に直接塗布しても良いし、あるいは、表面にすでに塗膜のある構造体の上に塗布しても良い。塗工剤を塗布することにより成膜する場合、成膜することで複合粒子が頭出しされる効果が得られる。膜厚としては限定するわけではないが母粒子径の2倍以上200倍以下が好ま

しく、5倍以上100倍以下がより好ましい。さらに、これらの上に他の塗膜を形成しても良い。その場合、複合粒子の頭出しされた部分を覆わないか、あるいは光触媒反応に関わる物質を容易に透過する膜が望ましい。

#### 【0048】

さらに本発明の複合粒子を化粧品などにも用いることも可能である。本発明の複合粒子を使用した化粧品は、子粒子、すなわち酸化チタン-シリカ複合微粒子のみを用いた化粧品に比べ、皮膚へ塗布した際の滑らかさに優れている。特にこの効果は、母粒子を球状ナイロン粒子とした時に著しい。球状ナイロン粒子上に、酸化チタン-シリカ複合微粒子を担持した複合粒子は、皮膚へ塗布した際の滑らかさ、感触に優れているだけでなく、紫外線遮蔽能をも具備している。この化粧品には、一般に化粧品に使用されるオイル、美白剤、保湿剤、アンチエイジング剤、エモリエント剤、エキス類、抗炎症剤、抗酸化剤、界面活性剤、キレート剤、抗菌剤、防腐剤、アミノ酸、糖類、有機酸、アルコール類、エステル類、油脂、炭化水素類、紫外線防止剤、無機粉体等の各種添加剤を添加することができる。

#### 【0049】

具体的には、エタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等の溶剤、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビット、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ペンタングリオール等の多価アルコール類、ソルビトール等の糖類、トレハロース等の二糖類、ヒアルロン酸、水溶性コラーゲンなどの保湿剤、水素添加したスクワランやオリーブオイル、ホホバオイルといった植物油、セラミド類などのエモリエント剤、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、アスコルビン酸グルコシド等の安定型アスコルビン酸、アルブチン、コウジ酸、エラグ酸、ルシノール、カミレツエキスなどの美白剤、アラントイン、グリチルリチン酸もしくはその塩類などの抗炎症剤、モノステアリン酸グリセリン、POEソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、POEアルキルエーテル、POE・POPブロックポリマー、POE硬化ヒマシ油エステルなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸石鹸、アルキル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、スクワラン、

流動パラフィン、パラフィン、イソパラフィン、ワセリン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー等の炭化水素、アーモンドオイル、カカオオイル、マカデミアナッツオイル、アボガドオイル、ヒマシ油、ヒマワリ油、月見草油、サフラワー油、ナタネ油、馬油、牛脂、合成トリグリセライド等の油脂類、ミツロウ、ラノリン、ホホバオイルなどのロウ類、ラウリル酸、アテアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、グリコール酸、酒石酸などの脂肪酸、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデシルアルコール、などの高級アルコール、グリセリントリエステル、ペンタエリスリトールテトラエステルなどの合成エステル、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコン油、EDTA、グルコン酸、フィチン酸、ポリリン酸ナトリウムなどのキレート剤、パラベン、ソルビン酸、イソプロピルメチルフェノール、クレゾール、安息香酸、安息香酸、エチル、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ヒノキチオール、フルフラール、ピリチオンナトリウムなどの防腐剤、殺菌剤、ビタミンE、ジブチルヒドロキシトルエン、亜硫酸水素ナトリウム、ブチルヒドロキシアニソールなどの酸化防止剤、クエン酸、クエン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウムなどのバッファー剤、グリシン、アラニンなどのアミノ酸類、ミリスチン酸ブチル、オレイン酸エチル、ステアリン酸エチル、などのエステル類、香料、顔料、動植物抽出物、ビタミンA、B群、C等のビタミン類及びその誘導体、パラアミノ安息香酸、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、パラアミノ安息香酸エチル、サリチル酸フェニル、ケイ皮酸ベンジル、オクチルメトキシシンナメート、シノキサート、ウロカニン酸エチル、ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、マイカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、無水珪酸、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、群青、黒酸化鉄、黄酸化鉄等の無機粉末、ナイロン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末等の樹脂粉末などを使用することができる。

#### 【0050】

本発明でいう化粧料は、本発明に関する以外の部分は一般に製造に用いられる技術を使用し、製造することができる。

## 【0051】

## 【実施例】

以下、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

以下の実施例、比較例において、下記の評価を行った。

## 【0052】

## (1) フィルムの光触媒性

本発明の複合粒子 20 質量部と、ステアリン酸亜鉛（日本油脂（株）製、ジステアレート S）2 質量部と、低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクス JH607C）78 質量部とを二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）を用いて 140℃（滞留時間約 3 分）で熔融混練し、ペレット化を行った。直径 2～3 mm $\phi$ 、長さ 3～5 mm、質量 0.01～0.02 g、円柱状で、複合粒子含量 20% の低密度ポリエチレンのコンパウンドを得る。

## 【0053】

この低密度ポリエチレンコンパウンド 4 kg と低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクス JH607C）16 kg を V 型ブレンダー（池本理化工業（株）製、RKI-40）で 10 分間混合し、混合ペレットを作製した。

次に、得られた混合ペレットを 200 mm の T ダイを有する二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）でダイス温度 250℃ で 80  $\mu$ m のフィルムを作製した。

## 【0054】

こうして得られたフィルム上に、試験インキを直径約 2 cm の円状になるように垂らして、インキ消色テスト試料とした。試験インキとしては、カラープリンター用インキ（キャノン（株）製の BJI201M-マジェンタ）1 g をエタノール 99 g に溶解したものを使用した。

インキ消色テスト試料をガラス窓から 5 cm の位置に置き、ガラス越しに太陽光に当てて、晴天が累積 3 日目に観察して、消色の程度を目視により判定した。

## 【0055】

## (2) 硫化水素消臭テスト

検体の光照射される光触媒面の合計面積が  $400\text{ cm}^2$  となるように、検体を 5 L の容量のテドラー（登録商標）バッグ（ジーエルサイエンス株式会社製、AK-5）に入れた。次いでそこに硫化水素を 60 体積 ppm 含有する乾燥空気を 5 L 充填・ブローを少なくとも 1 回行い、再度同じ濃度の硫化水素を含有する乾燥空気を 5 L 充填し、内部のガスを十分置換した。硫化水素を 60 体積 ppm 含有する乾燥空気は、市販の圧縮空気を用いてパーミエーター（株式会社ガステック製、PD-1B）で調製した。

## 【0056】

次に初期硫化水素濃度  $C_{0T}$ （体積 ppm）を検知管（株式会社ガステック製、No. 4LL）を用いて測定した。その後、袋の外から、波長  $365\text{ nm}$  における紫外線強度  $0.5\text{ mW/cm}^2$  の光が光触媒面に照射されるように光照射を開始した。その時点を起点として 4 時間後の袋中の硫化水素濃度  $C_{1T}$ （体積 ppm）を測定した。一方、対照実験として、上記と同様な操作にて暗所において 4 時間保持するテストも行なった。その時の初期硫化水素濃度を  $C_{0B}$ （体積 ppm）、4 時間後の硫化水素濃度  $C_{1B}$ （体積 ppm）とした。

## 【0057】

なお、光源としてブラックライト（ナショナル（株）製、FL20S・BL-B）を用い、 $365\text{ nm}$  における光強度の測定には、ウシオ電機（株）製紫外線積算光量計、UIT-150 を用いた。

吸着を除く硫化水素の分解率  $D_1$  は、

$$D_1 = \{ (C_{0T} - C_{1T}) - (C_{0B} - C_{1B}) \} / C_{0T} \times 100 (\%)$$

により定義される。 $D_1$  が大きいほど、光触媒性が大きいと判断できる。

## 【0058】

## (3) 耐候性テスト（フィルムの耐候性）

インキ消色テスト用に製造したフィルムの一部を耐候性テストに使用した。耐候性テストは、平板をスガ試験機（株）製のサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター WEL-SUN-HCH 型に 48 時間かけて行った。JIS

K 7350-4 (プラスチック-実験室光源による暴露試験方法 オープンフレームカーボンアークランプ) に従い、I 形フィルタを使用し、ブラックパネル温度  $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、水噴霧時間  $18 \pm 0.5$  分/60 分の条件で試験を行った。

#### 【0059】

耐候性の評価は、サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにかける前後の平板の光沢度を (株) 堀場製作所製 GLOSS CHECKER IG-320 により測定して、光沢保持率によって行った。光沢保持率は、耐候性テスト前のフィルムの光沢度を  $BL_0$  (%)、耐候性テスト後のフィルムの光沢度を  $BL_1$  (%) とすると、

$$\text{光沢保持率} = BL_1 / BL_0 \times 100 (\%)$$

により算出した。

#### 【0060】

##### (4) 混晶状態の評価

また、本発明においては子粒子の混晶状態の確認方法としては、XPS (X線光電子分光法) を採用する。その詳細については、A. Yu. Stakheev et al, J. Phys. Chem., 97 (21), 5668-5672 (1993) などに記載されている。

#### 【0061】

##### 実施例 1:

濃度 100 体積% のガス状四塩化チタン  $9.4 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  (N は標準状態を意味する。以下同じ。) 及び濃度 100 体積% のガス状四塩化珪素  $0.25 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  を含有するガスを混合後  $1,000^{\circ}\text{C}$  に、 $8 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  の酸素及び  $20 \text{ Nm}^3/\text{時間}$  の水蒸気の混合ガスを  $1,000^{\circ}\text{C}$  にそれぞれ予熱して、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速  $49 \text{ m}/\text{秒}$ 、 $60 \text{ m}/\text{秒}$  で反応管に導入した。

#### 【0062】

なお、反応は、同軸平行流ノズルの内管側が四塩化チタン-四塩化珪素の混合ガスとなるようにガスを導入した。反応管の内径は  $100 \text{ mm}$  であり、反応温度  $1,300^{\circ}\text{C}$  における管内流速は計算値で  $10 \text{ m}/\text{秒}$  であった。

#### 【0063】

反応管内の高温滞留時間が0.3秒以下となるように、反応後、冷却空気を反応管に導入し、その後、ポリテトラフルオロエチレン製バグフィルターを用いて製造された超微粒子粉末を捕集した。捕集した粉末を、オープンにて空気雰囲気下、500℃×1時間加熱し、脱塩素処理を実施した。

#### 【0064】

得られた超微粒子混晶酸化物は、BET比表面積が $24\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{SiO}_2$ 含量は2.2質量%、平均一次粒子径 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、塩素が0.01質量%であり、XPSによってチタン-酸素-珪素結合が認められた。この超微粒子混晶酸化物を子粒子として用いた。

#### 【0065】

一方で、直径12.5cmのナイロン製容器に直径5mmのアルミナボールを800g投入した。ここに昭和電工社製水酸化アルミニウム（ハイジライト（登録商標）H-10C：平均粒径 $85\text{ }\mu\text{m}$ ）190gと上記製法によって得られた酸化チタン-シリカ複合微粒子（平均粒子径 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_2=2.2$ 質量%）10gとを投入した。これに蓋をし、毎分50回転で2時間粉碎混合した。この時のエネルギー定数は3,000である。

#### 【0066】

この粉碎混合処理後、走査電子顕微鏡で処理物を観察したところ、遊離の粒子は少なく、ほとんどの粒子が複合化されており、水酸化アルミニウムを母粒子（平均粒径は約 $60\text{ }\mu\text{m}$ であり大きくは変化していない）とし、母粒子の表面に酸化チタン-シリカ複合微粒子が子粒子（平均粒径は変化していない）として担持した複合粒子が得られていることが確認された。

#### 【0067】

このようにして得られた複合粒子を、前記の方法によりフィルム化し、インキ消色テストを行ったところ、マゼンタ色はほぼ消えていた。なお、消色テストを暗所にて同じ時間行ったが、消色は見られなかった。したがって、上述のインキ消色テストにおける消色は光触媒効果によるものであることが確認された。また、得られたフィルムの光沢保持率は90%と良好であった。また、硫化水素の吸着を除く分解率 $D_0$ は40%であった。

## 【0068】

## 実施例 2:

直径 12.5 cm のナイロン製容器に直径 5 mm のアルミナボールを 800 g 投入した。ここに昭和電工社製水酸化アルミニウム（ハイジライト HS-320 : 平均粒径 9  $\mu$ m）190 g と実施例 1 で用いた酸化チタン-シリカ複合微粒子 10 g とを投入した。これに蓋をし、毎分 50 回転で 30 分粉碎混合した。この時のエネルギー定数は 750 である。

## 【0069】

この粉碎混合処理後、走査電子顕微鏡で処理物を観察したところ、遊離の粒子は少なく、ほとんどの粒子が複合化されており、水酸化アルミニウムを母粒子（平均粒径は大きくは変化していない）とし、母粒子の表面に酸化チタン-シリカ複合微粒子が子粒子（平均粒径は変化していない）として担持した複合粒子が得られていることが確認された。

## 【0070】

このようにして得られた複合粒子を、前記の方法によりフィルム化し、インキ消色テストを行ったところ、マゼンタ色はほぼ消えていた。なお、消色テストを暗所にて同じ時間行ったが、消色は見られなかった。したがって、上述のインキ消色テストにおける消色は光触媒効果によるものであることが確認された。また、得られたフィルムの光沢保持率は 80 % と良好であった。また、硫化水素の吸着を除く分解率  $D_0$  は 60 % であった。

## 【0071】

## 実施例 3:

直径 12.5 cm のナイロン製容器に直径 5 mm のアルミナボールを 800 g 投入した。ここに東レ株式会社製球状ナイロンパウダー KG-10（平均径 10  $\mu$ m、融点 165  $^{\circ}$ C）190 g と実施例 1 で用いた酸化チタン-シリカ複合微粒子 10 g とを投入した。これに蓋をし、毎分 50 回転で 8 時間混合した。この時のエネルギー定数は 12,000 である。

## 【0072】

この粉碎混合処理後、走査電子顕微鏡で処理物を観察したところ、遊離の粒子



は少なく、ほとんどの粒子が複合化されており、ナイロンを母粒子（平均粒径は大きくは変化していない）とし、母粒子の表面に酸化チタン-シリカ複合微粒子が子粒子（平均粒径は変化していない）として担持した複合粒子が得られていることが確認された。

#### 【0073】

このようにして得られた複合粒子を、前記の方法によりフィルム化し、インキ消色テストを行ったところ、マゼンタ色はほぼ消えていた。なお、消色テストを暗所にて同じ時間行ったが、消色は見られなかった。したがって、上述のインキ消色テストにおける消色は光触媒効果によるものであることが確認された。また、得られたフィルムの光沢保持率は85%と良好であった。また、硫化水素の吸着を除く分解率 $D_0$ は55%であった。

#### 【0074】

##### 【発明の効果】

本発明の複合粒子は、樹脂と混練しフィルム化した際に、あるいは樹脂バインダーと共に構造物表面に製膜した際に、樹脂から光触媒能を持った粒子が露出する、いわゆる「頭だし」が効果的に行える粒子である。このため、光触媒能を十分に発揮しながら、複合粒子担持体として用いた樹脂を分解させることが少ない。結果的に耐候性に優れた構造物、フィルムなどにすることが可能である。また、光触媒粒子の安価な担持施工と耐久性とを同時に解決することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化チタンの持つ機能を有効に引き出し、かつ実用上の制約も少ない粒子を提案すること。

【解決手段】 小粒子が  $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$  の平均粒径を持つ酸化チタン-シリカ複合微粒子であり、この小粒子を  $2 \sim 200\ \mu\text{m}$  の平均粒径を持つ大粒子に担持した複合粒子。大粒子及び小粒子となる材料及び／又は粒子をボールミルで乾式混合し、その乾式混合のエネルギー定数  $k$  が、混合する粒子の総質量を  $w_p\ (\text{g})$ 、メディア質量を  $w_m\ (\text{g})$ 、ボールミル容器内径を  $d\ (\text{m})$ 、回転数を  $n\ (\text{rpm})$ 、混合時間を  $t\ (\text{分})$  とした時に、 $k = (w_m / w_p) \times d \times n \times t$  なる関係で表される  $k$  が 500 以上 50,000 以下である上記複合粒子の製造方法。

【選択図】 なし

特願2003-003307

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社